

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20620101151467

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

石化环境中碳钢的腐蚀机理及石化设备腐
蚀监测技术的研究

Study on Corrosion Mechanism and Monitoring Techniques
for Carbon Steel in Petrochemical Industry Environment

伍 运 昌

指导教师姓名: 林 昌 健 教 授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2 0 1 3 年 6 月

论文答辩日期: 2 0 1 3 年 6 月

论文授予日期: 2 0 1 3 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

Study on Corrosion Mechanism and Monitoring Techniques for Carbon Steel in Petrochemical Industry Environment



A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Engineering

By

Yunchang Wu

Directed by Prof. Changjian Lin

Department of Chemical and Biochemical Engineering

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

中文摘要.....	VII
英文摘要.....	VIII
第一章 绪论.....	1
1.1 石油和石油化学工业.....	1
1.2 石油炼制的工艺流程.....	2
1.3 石油化学工业中的腐蚀问题.....	5
1.3.1 硫腐蚀.....	5
1.3.2 HCl 和 Cl ⁻ 腐蚀.....	7
1.3.3 酸腐蚀.....	7
1.3.4 氮化物腐蚀.....	7
1.3.5 其他腐蚀.....	8
1.4 石化工业中设备腐蚀的危害.....	8
1.5 石化工业的腐蚀防护及检监测技术.....	9
1.5.1 石油化学工业的腐蚀防护技术.....	10
1.5.1.1 设计合理的工艺流程.....	10
1.5.1.2 合理选材.....	10
1.5.1.3 金属表面处理.....	11
1.5.1.4 阴极保护.....	12
1.5.2 石油化学工业常用的腐蚀检监测技术.....	14
1.5.2.1 漏磁通法.....	15
1.5.2.2 超声波法.....	15
1.5.2.3 涡流法.....	16
1.5.2.4 挂片失重法.....	17
1.5.2.5 电阻法.....	17
1.5.2.6 电感法.....	17
1.5.2.7 电极电位法.....	17
1.5.2.8 线性极化法.....	18
1.5.2.9 电化学阻抗法.....	20
1.5.2.10 电化学噪声技术.....	20

1.5.2.11 光纤传感器.....	20
1.7 本论文的研究设想和目的.....	21
参考文献.....	22
第二章 模拟液中碳钢的腐蚀机理.....	30
2.1 引言.....	30
2.2 实验.....	31
2.2.1 碳钢电极的制备.....	31
2.2.2 试剂及溶液.....	31
2.2.3 电化学测试.....	32
2.2.4 碳钢表面形貌和组成分析.....	32
2.3 结果与讨论.....	32
2.3.1 电化学技术测试结果.....	32
2.3.1.1 线性极化曲线.....	32
2.3.1.2 交流阻抗谱.....	34
2.3.2 SEM 形貌.....	36
2.3.3 XPS 分析.....	38
2.4 结论.....	43
参考文献.....	44
第三章 循环伏安法在线测定铁的溶解量.....	50
3.1 前言.....	50
3.2 实验.....	52
3.2.1 试剂与材料.....	52
3.2.2 探头制备.....	53
3.2.3 CV 曲线的扫描.....	53
3.3 结果与讨论.....	54
3.3.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原峰和扫描范围的确定.....	54
3.3.2 扫描速率对 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原峰的影响.....	55
3.3.3 Fe^{2+} 浓度和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原峰的关系.....	58
3.4 结论.....	60

参考文献.....	61
第四章 用于炼油设备腐蚀监测的硫传感器的研制.....	63
4.1 前言.....	63
4.2 实验.....	64
4.2.1 试剂与材料.....	64
4.2.2 Ag/Ag ₂ S 电极的制备	64
4.2.3 Ti/IrO ₂ 电极的制备	65
4.2.4 硫传感器的制备.....	64
4.3 结果与讨论.....	67
4.3.1 Ti/IrO ₂ 电极	67
4.3.2 Ag/Ag ₂ S 电极	69
4.3.2.1 Ag/Ag ₂ S 电极 SEM 和 EDS 分析	69
4.3.2.2 Ag/Ag ₂ S 电极工作曲线	70
4.3.3 硫传感器的应用实例.....	72
4.4 小结.....	72
参考文献.....	74
第五章 主要结论与展望	76
5.1 主要结论.....	76
5.2 有待继续深入的研究和解决的问题.....	77

Table of Contents

Abstract in Chinese	IX
Abstract in English	IX
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Petroleum and Petrochemical Industry.....	1
1.2 Process of Petroleum Refinery	2
1.3 Corrosion of Petrochemical Industry	5
1.3.1 Sulfur Corrosion.....	6
1.3.2 Corrosion Induced by HCl and Cl ⁻	7
1.3.3 Sour Corrosion.....	7
1.3.4 Corrosion Induced by Nitrides.....	8
1.3.5 Corrosion Induced by Others.....	8
1.4 Harm of Corrosion in Petrochemical Industry.....	8
1.5 Anti-corrosion Techniques and Corrosion Monitor Technology for Petrochemical Industry	9
1.5.1 Anti-corrosion Techniques for Petrochemical Industry.....	10
1.5.1.1 Designing Reasonable Process	10
1.5.1.2 Choosing Suitable Materials.....	10
1.5.1.3 Metal Surface Treatment.....	11
1.5.1.4 Cathodic Protection	12
1.5.2 Corrosion Monitor Technology for Petrochemical Industry	14
1.5.2.1 Leakage Magnetic Flux.....	15
1.5.2.2 Ultrasonic Wave.....	15
1.5.2.3 Eddy	16
1.5.2.4 Weight Loss Method.....	17
1.5.2.5 Resistance Sensor	17
1.5.2.6 Electrical Inductance Sensor.....	17
1.5.2.7 Half-Cell Potential	17

1.5.2.8 Linear Polarization	18
1.5.2.9 Electrochemical Impedance Spectroscopy	20
1.5.2.10 Electrochemical Noise	20
1.5.2.11 Fiber Sensor	20
1.7 Objectives and Contents of the Dissertation	21
References	22
Chapter 2 Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Simulation Solution	30
2.1 Introduction	30
2.2 Experiments	31
2.2.1 Preparation of Carbon Steel Specimens	31
2.2.2 Reagents and Solutions	31
2.2.3 Electrochemical Measurements	32
2.2.4 Analysis of Morphology and Components	32
2.3 Results and Discussion	32
2.3.1 Results of Electrochemical Measurements	32
2.3.1.1 Linear Polarization	32
2.3.1.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy	34
2.3.2 Morphology of SEM	36
2.3.3 Analysis of XPS	38
2.4 Conclusions	43
References	44
Chapter 3 Measurement of Iron Dissolution Quantity by Using Cyclic Voltammetry	50
3.1 Introduction	50
3.2 Experiment	52
3.2.1 Reagents and Materials	52
3.2.2 Preparation of Electrode	53
3.2.3 Scan of CV Curves	53
3.3 Results and Discussion	54

3.3.1 Search on Redox Peak and Scan Range.....	54
3.3.2 Sweep Speed	55
3.3.3 Response of Redox Peak to Concentration.....	58
3.4 Conclusions.....	60
References.....	61
Chapter 4 Study of Sulfur Sensor for Corrosion Monitor of Equipments of Petrochemical Industry	63
4.1 Introduction.....	63
4.2 Experiments	64
4.2.1 Reagents and Materials.....	64
4.2.2 Preparation of Ag/Ag ₂ S Electrode.....	64
4.2.3 Preparation of Ti/IrO ₂ Electrode.....	65
4.2.4 Preparation of Sulfur Sensor.....	65
4.3 Results and Discussion.....	67
4.3.1 Ti/IrO ₂ Electrode.....	67
4.3.2 Ag/Ag ₂ S Electrode.....	69
4.3.2.1 SEM and EDS of Ag/Ag ₂ S Electrode.....	69
4.3.2.2 Calibration Curve of Ag/Ag ₂ S Electrode.....	70
4.3.3 Application of Sulfur Sensor	71
4.4 Conclusions.....	72
References.....	74
Chapter 5 Conclusions and Future Work	76
5.1 Conclusions.....	76
5.2 Future Work.....	77

摘 要

石油化学工业是一个国家的支柱产业，在国民经济生活起着极为重要的作用。石化工业工况往往是最容易造成工业设备发生腐蚀的环境，石化工业中的设备腐蚀相当普遍和严重。腐蚀不仅造成了巨大的经济损失，而且还关系到资源浪费、环境保护、安全生产等重大的经济和社会问题。对工业设备腐蚀进行系统的研究，发展先进的腐蚀检测技术和腐蚀防护技术是当前石化工业极为重要的任务。针对石油化学工业的腐蚀问题，本文重点研究了碳钢在 S^{2-} 和 Cl^- 共同影响下的腐蚀行为，并在此基础上发展了若干适用于石化工业设备的腐蚀监测技术。本文的主要研究内容和结果如下：

(1) 应用电化学阻抗谱和极化曲线测试方法，结合扫描电子显微镜和 X 射线能谱分析技术，研究了 $pH=7$ 不同含浓度的 S^{2-} 和 Cl^- 的模拟液对 20# 碳钢腐蚀行为的影响。初步探明了 S^{2-} 和 Cl^- 存在的情况下，碳钢表面腐蚀发生过程和腐蚀产物的形成机理。结果表明，腐蚀产物中含有 FeS (FeS_{1-x})， FeS_2 (FeS_{1+x})， FeS_n ($n>2$) 等多种形式的硫化物。随着溶液中 S^{2-} 浓度的升高，腐蚀产物由 FeS 逐渐向 FeS_2 和 FeS_n 转变。 FeS 较为活泼，容易继续反应； FeS_2 腐蚀膜层较为致密稳定，能延缓碳钢进一步腐蚀； FeS_n 腐蚀膜层疏松多孔不能延缓碳钢的腐蚀。 Cl^- 能加速 FeS 向 FeS_2 和 FeS_n 转变。

(2) 探索了应用循环伏安技术测量工业水溶液中铁溶解量的方法。结果表明扫描速度为 100 mV/s ，扫描范围为相对饱和甘汞电极 $0\sim 0.8\text{ V}$ 可实现 Fe^{2+} 浓度的定量测量。在 Fe^{2+} 浓度大于 $1\times 10^{-4}\text{ M}$ 时，循环伏安曲线电流峰对 Fe^{2+} 浓度有很好的响应。

(3) 研制了 Ag/Ag_2S 电极、 Ti/IrO_2 电极，并以此制备了硫传感器。结合 SEM 和 EDS 等分析技术对电极表面膜层进行表征，考察了膜层的组成与表面形态对探针响应的影响。结果表明，当 S^{2-} 浓度大于 0.6 ppm 时，研制的 Ag/Ag_2S 电极的电极电位对 S^{2-} 浓度有良好的响应。在 $pH=1\sim 13$ 时，研制的电位对 pH 值有良好的线性响应。复合 Ag/Ag_2S 电极， Ti/IrO_2 电极及参比电极所研制硫传感器能监测溶液中 S^{2-} 浓度， H_2S 浓度， pH 值及总硫浓度。总硫浓度测量误差小于 6% ，测量下限约为 $1\times 10^{-4}\text{ M}$ 。

关键词：20[#]碳钢，S²⁻，Cl⁻，电化学技术，腐蚀监测，传感器

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

As we all known, petrochemical industry is the basic industry of a country for that it plays a crucial role in economic production and everyday life. The corrosive and complex environment of petrochemical industry usually causes severe corrosion of equipments. As a result, human casualties, economy loss, industrial accident, wasting of resources, and environment pollution would be popular and unavoidable. So systematically studying corrosion and developing suitable techniques of corrosion monitoring is a important project for petrochemical industry. For this purpose, this thesis works are focused on studying the corrosion behavior of AISI1020 steel in different concentration of Na_2S and NaCl aqueous solution. In addition, the $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ sensor is developed to monitor the corrosion in petrochemical corrosion based on $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ electrode and Ti/IrO_2 electrode. Some progresses have been made as follows:

(1) The corrosion behavior of AISI 1020 carbon steel in NaCl solution containing different concentration of S^{2-} has been investigated by using potentiostatic polarization, electrochemical impedance and spectroscopy technique. SEM and XPS have been used for analyzing corrosion morphology and corrosion products respectively. The research indicated that the corrosion products on steel contained FeS , FeS_2 , FeS_n . And FeS gradually transformed to FeS_2 and FeS_n from FeS with increasing concentration of S^{2-} . The corrosion film of FeS_2 is steady and compact on surface. So it can inhibit corrosion of steel in some degree. But the corrosion film of FeS is active and FeS_n is loose, it usually cannot inhibit corrosion of steel.

(2) The concentration of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in aqueous solution was measured by applying cycle voltammetry. It is demonstrated that the peaks current have good linear response to concentration of Fe^{2+} when the concentration of Fe^{2+} is more than $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

(3) The $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ sensor is developed based on $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ electrode and Ti/IrO_2 electrode. It is demonstrated that the $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ electrode have good linear response to concentration of S^{2-} when the concentration of S^{2-} is more than 0.6 ppm. The Ti/IrO_2

pH sensor is of very good potential responses, sensitivity, and stability in wide pH value (1~13) range. The sulfur sensor can measure concentration of S^{2-} , H_2S , pH and total sulfur in aqueous solution.

Key words: AISI 1020 steel, S^{2-} , Cl^- , corrosion monitoring, sensor

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 石油和石油化学工业

石油通常是黑色、褐色或黄色的流动或半流动的粘稠液体。多数石油的密度在 $800\sim 980\text{kg/m}^3$ 之间。石油中一般含 $83\%\sim 87\%\text{C}$ ， $11\%\sim 14\%\text{H}$ ，另外含有 $1\%\sim 5\%\text{S}$ 、 N 、 O 及其它微量元素，非碳氢原子称为杂质原子^[1]。石油主要由烷烃、环烷烃及芳香烃组成，基本不含烯烃和炔烃。以原油为基本原料进行加工和生产所形成的工业体系称为石油化学工业，简称为石油化工。

石油化工是以石油和天然气为原料，生产石油产品和石油化工产品的加工工业。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦碳、石蜡、沥青等^[2]。生产这些产品的加工过程常被称为石油炼制，简称炼油。石油化工产品是以炼油过程提供的原料油进一步化学加工获得。生产石油化工产品的首先是对原料油和气（如丙烷、汽油、柴油等）进行裂解，生成以乙烯、丙烯、丁二烯（三烯）、苯、甲苯、二甲苯（三苯）为代表的基本化工原料^[3]。再是以基本化工原料生产多种有机化工原料（约 200 种）及合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）^[4]。这两步产品的生产属于石油化工的范围。

石油化学工业是一个国家的基础工业和支柱产业，为农业、能源、交通、电子、机械、纺织、轻工和建筑建材等工农业和人民日常生活提供配套和服务，在国民经济中占有举足轻重的地位。2011 年我国的石油化学工业总产值达到 11.27 万亿元，约占全国工业总产值的 25 %；利润总额 8070.1 亿元，约占全国工业利润的 15%^[5]。近年来随着经济的快速发展，汽车的普及率越来越高，我国的石油消耗量也节节攀升，原油进口依存度越来越大，如图 1.1 所示，目前我国已经超过美国成为世界最大的原油进口国。中东地区的原油一般含硫量较高，对炼油设备的腐蚀防护有更高的要求^[6]。



图 1.1 近年来我国原油需求量与进口量

1.2 石油炼制的工艺流程

石油炼制（简称为炼油）就是以原油为基本原料，经过预处理、常减压蒸馏、催化裂化、催化重整、加氢精制、加氢裂化、焦化等一系列工艺流程（或过程）把石油加工成能满足人类生活生产需要的石油产品^[7]。典型的燃料-化工型石油炼制生产流程简图见图 1.2。

如图所示，原油炼制的第一个步骤就是蒸馏。蒸馏就是将原油加热，使其部分气化，再将生成的气化物在不同温度下进行分段冷凝，得到不同馏程的各种产品。原油蒸馏过程一般采取两步进行，即常压蒸馏和减压蒸馏。也有些炼油厂采用三步进行，即在常压蒸馏和减压蒸馏工艺之前增加一个闪蒸初馏工艺过程^[8]。图 1.3 显示了原油三步蒸馏的部分工艺流程。原油通过常减压蒸馏可分馏为石脑油（轻汽油）、煤油、轻柴油、重柴油、减压渣油等馏分，这一加工过程常称为原油的一次加工。原油一次加工产物中的重柴油、渣油常作为催化裂化和延迟焦化的原料；煤油和轻柴油需要加氢精制脱硫脱臭；轻汽油则需要经过催化重整以提高其辛烷值并抽提芳烃等。催化裂化、加氢精制、催化重整、延迟焦化等工艺过程统称为原油的二次加工^[8,9]。

原油中常含有少量的水，无机盐（主要是NaCl，MgCl₂ 和CaCl₂）和其它杂质，如各种形式的硫，氮化物和环烷酸等^[10,11]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库